

## 朝鲜蓟副产物超微粉强化茶饮料的功能性成分研究

范卓妍<sup>1</sup>, 班龄尹<sup>1</sup>, 黄威<sup>2</sup>, 倪元颖<sup>1</sup>, 李景明<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083

<sup>2</sup> 香飘飘食品股份有限公司 浙江湖州 310042)

**摘要** 以抹茶奶茶为对照,添加 15%的朝鲜蓟茎叶副产物超微粉开发营养强化奶茶,并分析其功能性成分组成及含量。采用高效液相色谱-三重四极杆串联质谱技术(HPLC-QqQ-MS/MS)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分别对奶茶中的功能多酚和萜类化合物进行定性与定量分析。结果表明,添加朝鲜蓟茎叶副产物超微粉后,显著增加了奶茶中 17 种多酚化合物的含量,其中包括 12 种酚酸类化合物和 5 种黄酮类化合物( $P<0.05$ );朝鲜蓟茎叶副产物超微粉丰富了奶茶中萜类化合物的种类,并显著提高了奶茶中倍半萜内酯、甾醇及五环三萜等 10 种萜类化合物的含量( $P<0.05$ )。朝鲜蓟茎叶副产物中富含功能性多酚和萜类化合物,可作为一种良好天然功能性成分来源应用于奶茶产品的开发。

**关键词** 朝鲜蓟副产物; 多酚化合物; 萜类化合物; 抹茶奶茶

**文章编号** 1009-7848(2022)01-0332-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.01.036

朝鲜蓟(*Cynara scolymus* L.)是菊科菜蓟属多年生草本植物,在巴西、意大利、法国、美国南部、南美洲和中国等地广泛种植。朝鲜蓟的可食部分是未成熟的头状花序,不仅含有丰富的营养成分,还富含生物活性化合物<sup>[1-3]</sup>,是一种具有保健功效的药食同源植物,被誉为“蔬菜之皇”,具有降血脂,抗氧化,缓解肝胆疾病及消化不良等生理功能<sup>[4-9]</sup>。基于朝鲜蓟本身丰富的营养成分和功能活性成分,有很多研究将其添加到食品中制备功能性食品,如朝鲜蓟茶、朝鲜蓟酸奶、朝鲜蓟啤酒等<sup>[10-12]</sup>。通常将内部苞片和花托视为朝鲜蓟的可食部分,其仅占总生物量的 15%~20%,其余部分均变为工业副产物,于是产生大量废弃物,造成巨大的环境压力及资源浪费<sup>[13]</sup>。事实上,朝鲜蓟的非食用部分,如茎、叶等,也含有多酚、萜类和甾醇等多种活性化合物<sup>[3,14-16]</sup>。例如:朝鲜蓟叶作为一种具有广谱药理作用的药用植物,一直被用于治疗各种疾病<sup>[17]</sup>。朝鲜蓟的茎叶等副产物可能作为功能性食品中功能活性成分的良好来源。此外,开发资源丰富的朝鲜蓟等植物副产物中的功能活性成分,将有效缓解环境压力和药用植物资源压力,促进人类健康和环境可持续发展。

奶茶兼具牛奶和茶的双重营养,因其美味可口、时尚休闲、方便快捷等特点,而深受广大消费者的喜爱。近年来,人们对食品的营养和功能性越来越重视。超微粉碎技术作为在食品加工中被广泛应用的技术,可使食品物料经过超微粉碎后具有很强的吸附性、流动性,提高食品中各成分的溶解度和化学反应速度,同时可以更好地保留原料中的生物活性物质,改善食品的口感,并避免了天然成分在提取工艺中存在的溶剂残留等食品安全隐患,可同时提高食品的应用功能性和安全性<sup>[18-19]</sup>。本研究采用超微粉碎技术,将朝鲜蓟茎叶副产物加工为超微粉,并将其添加至抹茶奶茶中,制备营养强化型奶茶。利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)和高效液相色谱-三重四极杆串联质谱技术(HPLC-QqQ-MS/MS)检测奶茶中的酚酸化合物、黄酮类化合物、五环三萜类及甾醇等功能活性成分。为朝鲜蓟副产物的开发利用及营养强化食品或功能性食品的开发提供科学依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

朝鲜蓟的茎叶副产物,中国云南省曲靖市陆良县中枢镇华侨农场(103.705089 °E, 25.024768 °N),采收后及时降温至 15 °C 以下,随后进行分拣,清洗,并切分为 5 cm 小段,冷冻干燥。冻干后

收稿日期: 2021-01-10

作者简介: 范卓妍(1993—),女,博士生

通信作者: 李景明 E-mail: lijingming@cau.edu.cn

的样品立即进行超微粉碎,加工之后的朝鲜蓟副产物超微粉置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

白砂糖、抹茶粉、脱脂奶粉均为市售。单脂肪酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、*D*-异抗坏血酸钠、三聚磷酸钠,北京金瑞林科技有限公司。

甲醇(色谱级),北京百灵威科技有限公司;正构烷烃( $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ ),上海安普实验科技股份有限公司;正十六烷,吡啶(纯度均大于 99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三甲基氯硅烷(纯度大于 99%)、*N,O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(纯度大于 96%)、二氯甲烷(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司。

标准样品:咖啡酸(Caffeic acid)、香草酸(Vanillic acid)、阿魏酸(Ferulic acid)、木犀草素(Luteolin)、绿原酸(Chlorogenic acid)、柚皮素-7-*O*-芸香糖苷(Narirutin)、丁香酸(Syringic acid)、洋蓟素(Cynarin)、芹菜素(Apigenin)、原儿茶酸(Protocatechuic acid)、对香豆酸(*p*-Coumaric acid)、对羟基苯甲酸(*p*-Hydroxybenzoic acid),纯度均大于 98%,美国 Sigma-Aldrich 公司;菜蓟苦素(Cynaropicrin)(纯度大于 96.4%)、甾甾醇(Stigmasterol)(纯度 98%)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -Sitos-terol)(纯度大于 95%)、羽扇豆醇(Lupeol)(纯度 98%),天津阿尔塔科技有限公司; $\alpha$ -香树脂醇( $\alpha$ -Amyrin)(纯度 $\geq 98\%$ )、 $\beta$ -香树脂醇( $\beta$ -Amyrin)(纯度 $\geq 98\%$ ),美国 Sigma-Aldrich 公司。

## 1.2 仪器与设备

6890N/5973 气相色谱-质谱联用仪(配以 DB-5 J&W 毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),美国安捷伦科技公司;Waters I-class 型液相色谱串联 Xevo TQ-s micro 型三重四极杆质谱(配以 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱,1.7  $\mu\text{m}$ ,2.1 mm $\times$ 100 mm),美国 Waters 公司;CFJ-400 中药粗粉机,北京永恒鑫盛科技发展中心;HMB-400 超微粉碎机,京环亚天元机械技术有限公司;GL-20G-II 型高速冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂;FD-1A-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 HPLC-QqQ-MS/MS 方法检测多酚化合物

的色谱条件 ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(1.7  $\mu\text{m}$ ,2.1 mm $\times$ 100 mm)。流动相 A:水+0.1%甲酸,流动相 B:乙腈,流速 0.3 mL/min,柱温  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,进样量 5  $\mu\text{L}$ ,洗脱条件:0~1 min,2%B;1~3 min,2%~10%B;3~10 min,10%~28%B;10~13 min,28%~60%B;13~15 min,60%~80%B;15~16 min,80%~98%B;16~17 min,98%B;17~17.1 min,98%~2%B;17.1~19 min,2%B。

1.3.2 HPLC-QqQ-MS/MS 质谱条件 采用电喷雾离子源(ESI),负离子模式,毛细管电压 2.5 kV,锥孔电压 28.5 V,锥孔气流量 10 L/H,脱溶剂气流量 1 100 L/H,源温度  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,脱溶剂气温度  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,采用分段扫描的方式。

1.3.3 GC-MS 方法检测萜类化合物的色谱条件 DB-5 J&W 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),载气为高纯氦气(41 cm/s)。采取自动进样,含有五环三萜类及甾醇类化合物的提取物进样量为 1  $\mu\text{L}$ ,进样口温度  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,分流比 30:1;柱温箱的升温程序:初始温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以  $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而后以  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至  $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并保持 15 min。

1.3.4 GC-MS 质谱条件 采用离子碰撞模式,离子能量为 70 eV,以全扫描模式进行信息采集,扫描范围为  $m/z$  30~600,离子源温度  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.5 奶茶样品的制备 配制抹茶奶茶粉和朝鲜蓟副产物超微粉抹茶奶茶粉,并参考《RHB 202-2004 脱脂乳粉感官评鉴细则》对配制的奶茶进行感官质量评价<sup>[20]</sup>,最终确定两种奶茶粉配方如表 1 所示。准确称取两种奶茶粉各 2 g,各加入  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上热水 8 mL 并进行旋涡混匀,即制得两种奶茶。

1.3.6 多酚化合物的提取 参照 Roup-hael 等<sup>[21]</sup>、Jin 等<sup>[22]</sup>的方法并稍作修改。取 1.3.5 节中制得的两种奶茶各 1 g,用 70%的色谱级甲醇进行稀释并在冰水浴中超声提取 30 min,在  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下,10 000 r/min 离心 10 min,取上清液。利用样品沉淀再次提取,合并 2 次上清液,用 70%甲醇定容至 25 mL。重复提取 3 次。检测前经 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后转入 1.5 mL 进样瓶中进样分析。

1.3.7 萜类化合物的提取和衍生处理 参考 Ramos 等<sup>[16]</sup>、Markus 等<sup>[23]</sup>的方法并稍作修改。取 1.3.5 节中制得的两种奶茶各 5 g,加入 125 mL 二

表1 奶茶粉配方

Table 1 The formulas of milk tea

配料	抹茶奶茶/%	朝鲜薊副产
		物超微粉奶 茶/%
白砂糖	35	35
单甘脂	0.3	0.3
蔗糖酯	0.9	0.9
抹茶粉	20	5
海藻酸钠	0.68	0.68
脱脂奶粉	41.49	41.49
三聚磷酸钠	0.35	0.35
羧甲基纤维素钠	0.68	0.68
D-异抗坏血酸钠	0.6	0.6
朝鲜薊副产物超微粉	0	15

氯甲烷,磁力搅拌萃取24 h后离心取上层提取液。利用旋转蒸发器在50℃下对提取液进行低压干燥,旋蒸后加入二氯甲烷对干燥后的提取物进行复溶,定容至25 mL,取1 mL氮吹至彻底干燥。重复提取3次。参考Ramos等<sup>[16]</sup>的方法,在进行GC-MS检测之前,先对萜类化合物提取物进行三甲基硅烷化(TMS)衍生。在氮吹干燥后的脂溶性提取物中加入250 μL含1 mg正十六烷的吡啶,待提取物完全溶解后,加入250 μL的*N,O*-双(三

甲基硅烷基)-三氟乙酰胺和50 μL的三甲基氯硅烷,混合物于70℃反应30 min。

1.3.8 多酚化合物的定性与定量分析 多酚化合物的检测根据标准物质或文献中物质的质谱信息进行定性,通过标准物质进行定量分析,或采用结构相近的多酚化合物的标准物质进行定量分析。

1.3.9 萜类化合物的定性与定量分析 萜类化合物根据标准物质或文献中物质的质谱信息进行定性分析,并通过标准物质或正十六烷进行定量分析,结果均折算为样品中物质的含量。

## 1.4 数据分析

使用SPSS 19.0和GraphPad Prism 5对数据进行统计分析。采用Duncan's test进行方差分析(Analysis of variance, ANOVA),显著性水平为 $P < 0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 奶茶中多酚化合物的鉴定

根据标准物质和文献中物质的质谱信息(表2)对奶茶中的多酚化合物进行定性分析。在两种奶茶中共检测出17种多酚类化合物,其中包括12种酚酸类化合物和5种黄酮类化合物(表2)。

表2 奶茶提取物中多酚化合物成分鉴定

Table 2 Identification of polyphenols in milk tea extract

编号	RT/min	成分英文名称	成分名称	定性方法
		Phenolic acids	酚酸类化合物	
1	3.04	Protocatechuic acid	原儿茶酸	A
2	3.15	1- <i>O</i> -caffeoylquinic acid	1- <i>O</i> -咖啡酰奎宁酸	B <sup>[24]</sup>
3	4.00	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	对羟基苯甲酸	A
4	4.32	Chlorogenic acid	绿原酸	A
5	4.68	Caffeic acid	咖啡酸	A
6	4.72	Vanillic acid	香草酸	A
7	5.02	Syringic acid	丁香酸	A
8	5.32	Cynarin	洋蓟素	A
9	5.80	<i>p</i> -Coumaric acid	对香豆酸	A
10	6.57	Ferulic acid	阿魏酸	A
11	7.46	3,4-Dicaffeoylquinic acid	3,4- <i>O</i> -二咖啡酰奎宁酸	B <sup>[24]</sup>
12	8.19	4,5-Dicaffeoylquinic acid	4,5- <i>O</i> -二咖啡酰奎宁酸	B <sup>[24]</sup>
		Flavonoids	黄酮类化合物	
13	6.97	Luteolin-7- <i>O</i> -glucuronide	木犀草素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷酸	B <sup>[24]</sup>
14	7.70	Narirutin	柚皮素-7- <i>O</i> -芸香糖苷	A
15	8.03	Apigenin 7- <i>O</i> -glucuronide	芹菜素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷酸	B <sup>[24]</sup>
16	9.91	Luteolin	木犀草素	A
17	11.21	Apigenin	芹菜素	A

注:RT:保留时间;A:通过标准品进行定性;B:通过文献中报道的质谱信息进行定性。

## 2.2 多酚化合物的检出限、定量限及线性方程

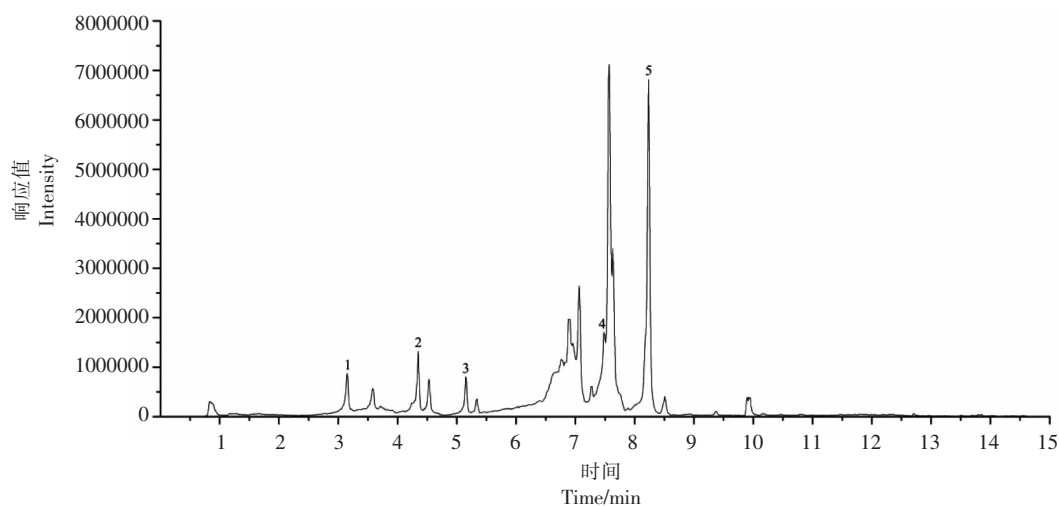
表3为12种多酚化合物标准样品的检出限、定量限及线性方程。在相应的线性范围内,每种多酚化合物标准样品的浓度与峰面积线性关系良好,可以通过相应的标准曲线对各种多酚化合物进行定量。其中,1-*O*-咖啡酰奎宁酸根据绿原酸的标准曲线进行定量,3,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸、

4,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸根据洋蓟素的标准曲线进行定量,木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷酸根据木犀草素的标准曲线进行定量,芹菜素-7-*O*-葡萄糖苷酸根据芹菜素的标准曲线进行定量。图1为咖啡酰奎宁酸、二咖啡酰奎宁酸及它们的同分异构体的总离子流出图。

表3 不同多酚化合物的检出限、定量限及线性方程

Table 3 The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) and linear equation of polyphenols

编号	多酚标准物质	标准曲线	相关系数 ( $R^2$ )	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
1	咖啡酸	$y=52.8777x+2122.5$	0.9997	58.5~11 700	4.26	14.21
2	香草酸	$y=2.81622x-29.6034$	0.9997	50~1 000	14.01	46.70
3	阿魏酸	$y=10.5697x-86.114$	0.9993	20~1 000	5.65	18.83
4	木犀草素	$y=3.18188x+1874.48$	0.9993	500~10 000	10.22	34.07
5	绿原酸	$y=20.4979x+732.94$	0.9999	200~10 000	12.94	43.13
6	丁香酸	$y=4.74307x-37.5689$	0.9993	21.6~2 160	6.09	20.30
7	洋蓟素	$y=8.50171x+42.9748$	0.9997	20~10 000	6.40	21.34
8	芹菜素	$y=0.048618x-0.904486$	0.9997	500~10 000	2.92	9.74
9	原儿茶酸	$y=68.4094x-338.16$	0.9993	50~2 500	4.12	13.73
10	对香豆酸	$y=93.4543x-63.5635$	0.9992	50~2 500	3.72	12.40
11	对羟基苯甲酸	$y=95.7398x-179.144$	0.9998	20~1 000	3.71	12.38
12	柚皮素-7- <i>O</i> -芸香糖苷	$y=27.1859x-90.5916$	0.9999	20~1 000	5.20	17.33



注:1. 1-咖啡酰奎宁酸;2. 绿原酸;3. 洋蓟素;4. 3,4-*O*-二咖啡酰奎宁酸;5. 4,5-*O*-二咖啡酰奎宁酸。

图1 咖啡酰奎宁酸、二咖啡酰奎宁酸及它们的同分异构体的总离子流出图

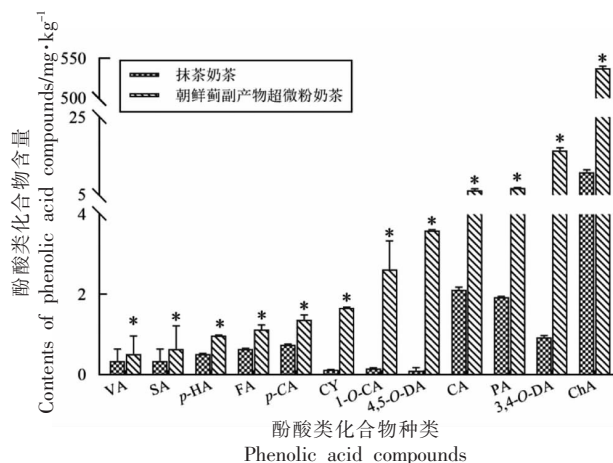
Fig.1 Total ion chromatography of caffeinylquinic acid, dicaffeoylquinic acid and their isomers

## 2.3 添加朝鲜蓟副产物超微粉对奶茶中多酚化合物的影响

对奶茶中的多酚化合物的定量分析发现,添

加朝鲜蓟茎叶副产物超微粉后,奶茶中的咖啡酰奎宁酸化合物、咖啡酸、原儿茶酸、洋蓟素、丁香酸、对香豆酸、阿魏酸等12种酚酸类化合物的含

量显著升高( $P<0.05$ )(图2)。此外,添加朝鲜蓟茎叶副产物超微粉显著增加了奶茶中5种黄酮类化合物的含量( $P<0.05$ )(图3),如柚皮素-7-O-芸香

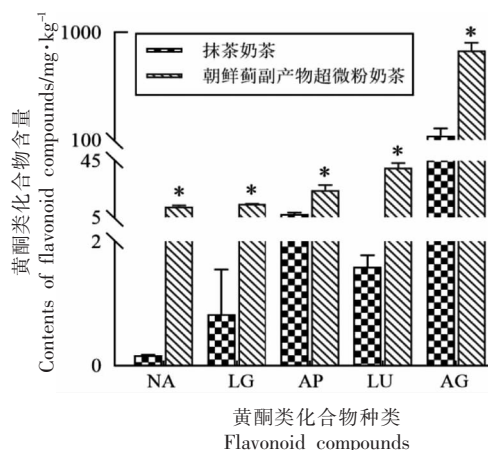


注:VA(香草酸),SA(丁香酸),*p*-HA(对羟基苯甲酸),FA(阿魏酸),*p*-CA(对香豆酸),CY(洋茴素),1-O-CA(1-O-咖啡酰奎宁酸),4,5-O-DA(4,5-O-二咖啡酰奎宁酸),CA(咖啡酸),PA(原儿茶酸),3,4-O-DA(3,4-O-二咖啡酰奎宁酸),ChA(绿原酸)。\*. $P<0.05$ 。

图2 添加朝鲜蓟副产物超微粉对奶茶中酚酸类化合物的影响

Fig.2 Effects of superfine powder of artichoke by-products on phenolic acids in milk tea

糖苷、木犀草素和芹菜素及其糖苷衍生物。以上结果表明,在食品中添加朝鲜蓟茎叶副产物超微粉可丰富食品中的功能活性多酚成分。



注:NA(柚皮素-7-O-芸香糖苷),LG(木犀草素-7-O-葡萄糖苷),AP(芹菜素),LU(木犀草素),AG(芹菜素-7-O-葡萄糖苷)。\*. $P<0.05$ 。

图3 添加朝鲜蓟副产物超微粉对奶茶中黄酮类化合物的影响

Fig.3 Effects of superfine powder of artichoke by-products on flavonoids in milk tea

## 2.4 奶茶中萜类化合物的鉴定

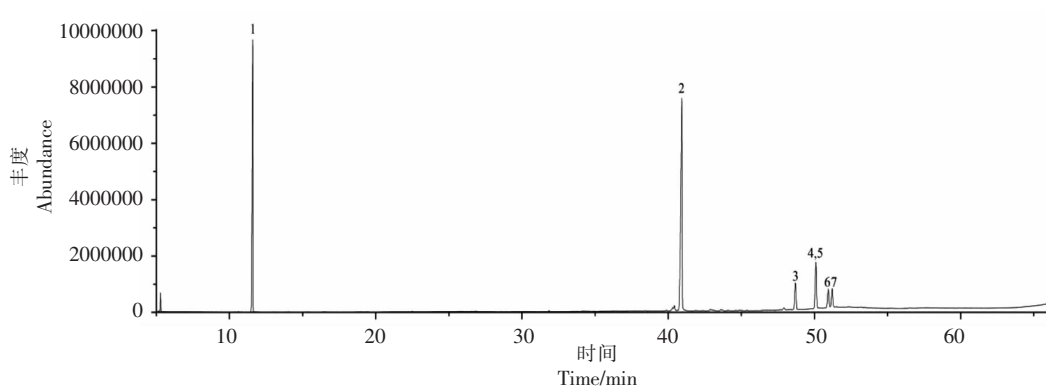
表4是对倍半萜内酯和五环三萜两种萜类化合物进行三甲基硅烷化衍生后的电子轰击源质谱(EI-MS)信息。图4与图5分别为萜类化合物标

准物质和奶茶中萜类化合物的总离子流出图。本研究共鉴定了10种萜类化合物,其中包括3种倍半萜内酯、2种甾醇及5种五环三萜化合物(表5)。

表4 萜类化合物(倍半萜内酯和五环三萜类物质)在TMS衍生后的EI-MS信息<sup>[6]</sup>

Table 4 Electron impact mass spectra (EI-MS) of the sesquiterpene lactones and the pentacyclic triterpenes identified in the form of TMS derivatives<sup>[6]</sup>

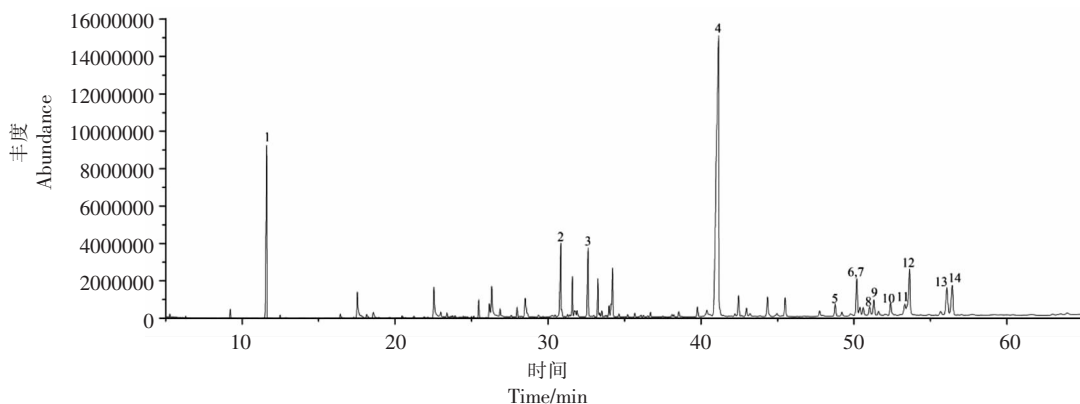
编号	物质英文名称	物质名称	EI-MS 碎片离子(70 eV), <i>m/z</i>
1	Grossheimin-TMS derivative	大海米菊素	334[M] <sup>+</sup> (3), 319[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (9), 291(5), 263(3), 244(7), 237(100), 197(20), 169(22), 141(14), 91(9)
2	Deacylnaropicrin-TMS derivative	去酰基莱蓟苦素	75[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-OH] <sup>+</sup> (17), 73[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sup>+</sup> (63) 406[M] <sup>+</sup> (15), 388[M-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (3), 316(8), 295(9), 273(7), 219(14), 197(53), 181(20), 168(30), 141(13), 129(7), 91(8), 75[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-OH] <sup>+</sup> (27), 73[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sup>+</sup> (100)
3	Ψ-Taraxasterol-TMS derivative	Ψ-蒲公英甾醇	98[M] <sup>+</sup> (6), 483(2), 408(12), 218(10), 203(16), 189(100), 175(19)
4	Taraxasterol-TMS derivative	蒲公英甾醇	498[M] <sup>+</sup> (8), 483(3), 408(8), 218(9), 203(21), 189(100), 175(21)



注:1. 正十六烷;2. 菜蓟苦素;3. 豆甾醇;4.  $\beta$ -谷甾醇;5.  $\beta$ -香树脂醇;6.  $\alpha$ -香树脂醇;7. 羽扇豆醇。

图 4 萜类化合物标准品的总离子流出图

Fig.4 Total ion chromatography of standards for terpenoids and sterols



注:1. 正十六烷;2. 大海米菊素;3. 去酰基菜蓟苦素;4. 菜蓟苦素;5. 豆甾醇;6.  $\beta$ -谷甾醇;7.  $\beta$ -香树脂醇;8.  $\alpha$ -香树脂醇;9. 羽扇豆醇;10.  $\Psi$ -蒲公英甾醇;11. 蒲公英甾醇。

图 5 奶茶提取物中萜类化合物的总离子流出图

Fig.5 Total ion chromatography of standards for terpenoids and sterols in milk tea

表 5 奶茶中萜类化合物成分鉴定

Table 5 Identification of terpenoids and sterols in extract of milk tea

编号	RT/min	成分英文名称	成分名称	RI	RI <sub>ref</sub>	定性方法
		Sesquiterpene lactones	倍半萜内酯			
1	31.198	Grossheimin	大海米菊素	2 446.5	-	B <sup>[16]</sup>
2	33.043	Deacylcynaropicrin	去酰基菜蓟苦素	2 539.3	-	B <sup>[16]</sup>
3	41.562	Cynaropicrin	菜蓟苦素	2 965.5	2 955.3	A/B <sup>[16]</sup>
		Sterols	甾醇			
4	49.457	Stigmasterol	豆甾醇	3 290.3	3 285.6	A
5	50.862	$\beta$ -Sitosterol	$\beta$ -谷甾醇	3 349.1	3 344	A
		Pentacyclic triterpenes	五环三萜			
6	50.875	$\beta$ -Amyrin	$\beta$ -香树脂醇	3 348.7	3 344.3	A
7	51.747	$\alpha$ -Amyrin	$\alpha$ -香树脂醇	3 385.0	3 379.3	A
8	52.020	Lupeol	羽扇豆醇	3 396.1	3 390.8	A
9	54.128	$\Psi$ -Taraxasterol	$\Psi$ -蒲公英甾醇	3 480.5	-	B <sup>[16,25]</sup>
10	54.426	Taraxasterol	蒲公英甾醇	3 493.2	-	B <sup>[16,25]</sup>

注:RT:保留时间;RI:实际保留指数;RI<sub>ref</sub>:参考保留指数;A:通过标准样品进行定性;B:通过文献中报道的质谱信息进行定性。

## 2.5 添加朝鲜蓟副产物超微粉对奶茶中萜类化合物的影响

对奶茶中萜类化合物的检测结果显示, 添加了朝鲜蓟副产物超微粉后, 奶茶中的倍半萜内酯、甾醇、五环三萜类化合物的含量均显著升高 ( $P < 0.05$ ), 如表 7 所示。且在抹茶奶茶对照组中, 未检

测到大海米菊素、菜蓟苦素、豆甾醇、羽扇豆醇、 $\psi$ -蒲公英甾醇和蒲公英甾醇, 说明在抹茶奶粉中几乎不含有这几种萜类物质。而添加朝鲜蓟副产物超微粉后, 奶茶中各类萜类化合物的含量都显著增加, 赋予奶茶更全面的营养功能活性。

表 6 添加朝鲜蓟副产物超微粉对奶茶中萜类化合物含量的影响

Table 6 Effects of ultra-fine powder of artichoke by-products on the terpenoids in milk tea

编号	成分名称	抹茶奶茶/mg·kg <sup>-1</sup>	朝鲜蓟副产物超微粉奶茶/mg·kg <sup>-1</sup>
	倍半萜内酯		
1	大海米菊素	-	166.11 ± 0.01 <sup>a</sup>
2	去酰基菜蓟苦素	20.84 ± 0.00 <sup>b</sup>	155.50 ± 0.01 <sup>a</sup>
3	菜蓟苦素	-	1 116.81 ± 0.05 <sup>a</sup>
	甾醇		
4	豆甾醇	-	25.62 ± 0.00 <sup>a</sup>
5	$\beta$ -谷甾醇	10.28 ± 0.00 <sup>b</sup>	56.77 ± 0.00 <sup>a</sup>
	五环三萜		
6	$\beta$ -香树脂醇	31.18 ± 0.00 <sup>b</sup>	117.68 ± 0.01 <sup>a</sup>
7	$\alpha$ -香树脂醇	4.07 ± 0.00 <sup>b</sup>	69.45 ± 0.01 <sup>a</sup>
8	羽扇豆醇	-	55.33 ± 0.00 <sup>a</sup>
9	$\psi$ -蒲公英甾醇	-	127.78 ± 0.01 <sup>a</sup>
10	蒲公英甾醇	-	109.96 ± 0.00 <sup>a</sup>

注: -, 未检出; 同行字母不同表示存在显著性差异,  $P < 0.05$ 。

## 3 讨论

多酚和萜类化合物属于植物次生代谢产物, 除具有重要的生物学和生态学意义外, 这些次生代谢产物还具有广泛和高效的药用价值, 尤其是抗炎和抗氧化作用, 是药用植物的重要有效成分<sup>[26-28]</sup>。目前, 针对朝鲜蓟中活性成分及其功能性的研究多关注于朝鲜蓟中的多酚类物质<sup>[29-32]</sup>。Lombardo 等<sup>[1]</sup>研究朝鲜蓟的不同部位中的多酚化合物, 在检测到的 19 种多酚化合物中, 芹菜素-7-O-葡萄糖苷酸是主要的类黄酮, 绿原酸是主要的咖啡酰奎宁酸, 这与本研究的结果类似 (图 2 和图 3)。事实上, 在朝鲜蓟生长发育过程中, 酚类化合物往往聚集在外部苞片和茎叶等外围部分。这可能与其作为植物体内主要的次生代谢产物, 在植物生长发育、环境适应、抵御病虫害等方面发挥重要作用相关。本研究利用 HPLC-QqQ-MS/MS 对奶茶进行检测分析, 确定了添加朝鲜蓟茎叶副产物

的奶茶中的多酚含量显著增加, 其中主要的多酚为酚酸类化合物和黄酮类化合物。

除多酚类化合物外, 朝鲜蓟副产物中还富含萜类化合物<sup>[16, 34-35]</sup>。萜类化合物具有较强的抗氧化、抗炎、抗癌等生理活性<sup>[36]</sup>。本研究利用 GC-MS 在添加朝鲜蓟茎叶副产物的奶茶中检测到 10 种萜类化合物, 其中倍半萜内酯、甾醇、五环三萜类化合物分别增加了 2 种、1 种和 3 种。同时添加朝鲜蓟茎叶副产物, 在极大程度上提高了奶茶中功能性萜类化合物的含量 (表 6)。

本研究将冻干后的朝鲜蓟茎叶副产物加工成超微粉, 以 15% 的添加量添加至抹茶奶茶中, 获得具有良好感官品质的奶茶产品。朝鲜蓟副产物中富含的多酚类物质、萜类化合物等功能活性成分得以安全、高效地转移到奶茶产品中, 同时促进朝鲜蓟副产物的开发利用, 满足市场对营养强化功能食品的消费需求。

## 4 结论

朝鲜蓟茎叶副产物含有较丰富的多酚和萜类化合物。本研究将朝鲜蓟茎叶副产物超微粉添加于抹茶奶茶中,制备营养强化奶茶。结果表明,朝鲜蓟副产物超微粉显著增加了奶茶中12种酚酸类化合物和5种黄酮类化合物的含量;丰富了奶茶中萜类化合物的组成。朝鲜蓟副产物超微粉赋予奶茶丰富的多酚和萜类物质成分,为朝鲜蓟副产物超微粉作为一种良好的天然功能性成分来源应用于现代食品加工提供依据。

## 参 考 文 献

- [1] LOMBARDO S, PANDINO G, MAUROMICALE G, et al. Influence of genotype, harvest time and plant part on polyphenolic composition of globe artichoke [*Cynara cardunculus* L. var. *scolymus* (L.) Fiori][J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1175–1181.
- [2] LOMBARDO S, PANDINO G, IERNA A, et al. Variation of polyphenols in a germplasm collection of globe artichoke[J]. Food Research International, 2012, 46(2): 544–551.
- [3] PANDINO G, LOMBARDO S, LO MONACO A, et al. Choice of time of harvest influences the polyphenol profile of globe artichoke[J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(4): 1822–1828.
- [4] HEIDARIAN E, SOOFINIYA Y. Hypolipidemic and hypoglycemic effects of aerial part of *Cynara scolymus* in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. Journal of Medicinal Plant Research, 2011, 5(13): 2717–2723.
- [5] COLAK E, USTUNER M C, TEKIN N, et al. The hepatocurative effects of *Cynara scolymus* L. leaf extract on carbon tetrachloride-induced oxidative stress and hepatic injury in rats[J]. SpringerPlus, 2016, 5(1): 1–9.
- [6] 杨海英, 李金银, 王雪梅, 等. 朝鲜蓟提取物抗氧化性能研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(20): 8641–8642.  
YANG H Y, LI J Y, WANG X M, et al. Study on antioxidation property of *Cynara scolymus* L. extracts [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(20): 8641–8642.
- [7] 宋曙辉, 赵霖, 王文琪, 等. 朝鲜蓟叶提取物抗高血脂作用的研究[J]. 食品科技, 2010(12): 194–197.  
SONG S H, ZHAO L, WANG W Q, et al. Anti-hyperlipidemic effect of artichoke leaf extract [J]. Food Science and Technology, 2010(12): 194–197.
- [8] HOLTSMANN G, ADAM B, HAAG S, et al. Efficacy of artichoke leaf extract in the treatment of patients with functional dyspepsia: A six-week placebo-controlled, double-blind, multicentre trial[J]. Alimentary Pharmacology and Therapeutics, 2003, 18(11/12): 1099–1105.
- [9] BUNDY R, WALKER A F, MIDDLETON R W, et al. Artichoke leaf extract reduces symptoms of irritable bowel syndrome and improves quality of life in otherwise healthy volunteers suffering from concomitant dyspepsia: A subset analysis[J]. Journal of Alternative and Complementary Medicine, 2004, 10(4): 667–669.
- [10] 刘志文. 一种可利肝保胆的朝鲜蓟茶的制备方法: 108850336A[P]. 2018–11–23.  
LIU Z W. Preparation method of artichoke tea capable of benefiting liver and protecting gallbladder: 108850336A[P]. 2018–11–23.
- [11] 邓爱华, 肖立安, 刘志文, 等. 一种朝鲜蓟酸奶的制备方法: 105961595A[P]. 2016–09–28.  
DENG A H, XIAO L A, LIU Z W, et al. A preparation method of artichoke yogurt: 105961595A [P]. 2016–09–28.
- [12] 王伯华, 雷颂, 张平喜, 等. 朝鲜蓟风味啤酒的制备方法: 106591017B[P]. 2020–03–24.  
WANG B H, LEI S, ZHANG P X, et al. Preparation method of artichoke flavor beer: 106591017B [P]. 2020–03–24.
- [13] YUAN X, YANG Q. Simultaneous quantitative determination of 11 sesquiterpene lactones in Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) leaves by ultra high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(7): 1457–1464.
- [14] ZUORRO A, MAFFEI G, LAVECCHIA R. Reuse potential of artichoke (*Cynara scolymus* L.) waste for the recovery of phenolic compounds and bioenergy[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 111(6): 279–284.
- [15] PANDINO G, LOMBARDO S, MAUROMICALE G, et al. Phenolic acids and flavonoids in leaf and floral stem of cultivated and wild *Cynara cardunculus*



- L. genotypes[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 417–422.
- [16] RAMOS P A B, GUERRA N R, GUERREIRO O, et al. Lipophilic extracts of *Cynara cardunculus* L. var. *altilis* (DC): A source of valuable bioactive terpenic compounds[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(35): 8420–8429.
- [17] ZHU X, ZHANG H, LO R. Phenolic compounds from the leaf extract of artichoke (*Cynara scolymus* L.) and their antimicrobial activities[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 52(24): 7272–7278.
- [18] 张霞, 李琳, 李冰. 功能食品的超微粉碎技术[J]. 食品工业科技, 2010, 31(11): 332–335.  
ZHANG X, LI L, LI B. Ultra-fine pulverization technology of functional food[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(11): 332–335.
- [19] 李华, 袁春龙, 沈洁. 超微粉碎技术在葡萄籽加工中的应用[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, 35(4): 123–126.  
LI H, YUAN C L, SHEN J. Application of superfine grinding technology in process of grape seeds[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2007, 35(4): 123–126.
- [20] 中国乳制品工业协会. 脱脂乳粉感官评鉴细则: RHB 202–2004[S]. 2004: 3–6.  
China Dairy Industry Association. Detailed rules for sensory evaluation of skimmed milk powder: RHB 202–2004[S]. 2004: 3–6.
- [21] ROUPHAEL Y, COLLA G, GRAZIANI G, et al. Phenolic composition, antioxidant activity and mineral profile in two seed-propagated artichoke cultivars as affected by microbial inoculants and planting time[J]. Food Chemistry, 2017, 234: 10–19.
- [22] JIN Q, YANG J, MA L, et al. Comparison of polyphenol profile and inhibitory activities against oxidation and  $\alpha$ -glucosidase in mulberry (*Genus Morus*) cultivars from China[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(10/11/12): C2440–C2451.
- [23] MARKUS M, JOCHEN K, YOUNG W K, et al. Specificity of inducible seaweed anti-herbivory defences depends on identity of macroalgae and herbivores[J]. Marine Ecology Progress Series, 2008, 354: 97–105.
- [24] WANG Z, GUHLING O, YAO R, et al. Two oxidosqualene cyclases responsible for biosynthesis of tomato fruit cuticular triterpenoids[J]. Plant Physiology, 2011, 155(1): 540–552.
- [25] LEONOV A, ARLIA-CIOMMO A, PIANO A, et al. Longevity extension by phytochemicals[J]. 2015, 20(4): 6544–6572.
- [26] KONAN M K, KOFFI E N D, CISSE I, et al. Phytochemical, nutritional and antioxidant capacity of five Ivorian edible leaves aqueous extracts[J]. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2016, 6(9): 82–86.
- [27] BONESI M, LOIZZO M R, ACQUAVIVA R, et al. Anti-inflammatory and antioxidant agents from *Salvia* genus (Lamiaceae): An assessment of the current state of knowledge[J]. Anti-inflammatory & Anti-allergy Agents in Medicinal Chemistry, 2017, 16(2): 70–86.
- [28] YU J, BI X, YU B, et al. Isoflavones: Anti-inflammatory benefit and possible caveats[J]. Nutrients, 2016, 8(6): 361.
- [29] GURĂU F, BALDONI S, PRATTICHIZZO F, et al. Anti-senescence compounds: A potential nutraceutical approach to healthy aging[J]. Ageing Research Reviews, 2018, 46: 14–31.
- [30] PANDINO G, COURTS F L, LOMBARDO S, et al. Caffeoylquinic acids and flavonoids in the immature inflorescence of globe artichoke, wild cardoon, and cultivated cardoon[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(2): 1026–1031.
- [31] ABU-REIDAH I M, ARRAEZ-ROMAN D, SEGURA-CARRETERO A, et al. Extensive characterisation of bioactive phenolic constituents from globe artichoke (*Cynara scolymus* L.) by HPLC-DAD-ESI-QTOF-MS[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2269–2277.
- [32] WANG M, SIMON J, AVILES I, et al. Analysis of antioxidative phenolic compounds in artichoke (*Cynara scolymus* L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(3): 601–608.
- [33] PANDINO G, COURTS F L, LOMBARDO S, et al. Caffeoylquinic acids and flavonoids in the immature inflorescence of globe artichoke, wild cardoon, and cultivated cardoon[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2010, 58(2): 1026–1031.
- [34] DE FALCO B. Artichoke: Botanical, agronomical, phytochemical, and pharmacological overview[J]. Phytochemistry Reviews, 2015, 14(6): 993–1018.

- [35] SHIMODA H, NINOMIYA K, NISHIDA N, et al. Anti-hyperlipidemic sesquiterpenes and new sesquiterpene glycosides from the leaves of artichoke (*Cynara scolymus* L.): Structure requirement and mode of action[J]. *Cheminform*, 2003, 13(2): 223–228.
- [36] ELSHAMY A I, NASSAR M I, MOHAMED T A, et al. Chemical and biological profile of *Cespitularia* species: A mini review[J]. *Journal of Advanced Research*, 2016, 7(2): 209–224.

### Studies on Functional Components of Milky Green Tea Added with Ultrafine Powder of Artichoke By-products

Fan Zhuoyan<sup>1</sup>, Ban Lingyin<sup>1</sup>, Huang Wei<sup>2</sup>, Ni Yuanying<sup>1</sup>, Li Jingming<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083

<sup>2</sup>Xiangpiaopiao Food Co., Ltd., Huzhou 310042, Zhejiang)

**Abstract** The nutritional fortified milky green tea was developed by adding 15% ultrafine powder of artichoke stem and leaf by-products, and its composition and content of functional components were analyzed. The functional polyphenols and terpenoids in milky green tea were qualitatively and quantitatively analyzed by high performance liquid chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry (HPLC-QqQ-MS/MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), respectively. The results showed that the contents of 17 polyphenol compounds in milky green tea were significantly increased by adding ultrafine powder of artichoke stem and leaf ( $P < 0.05$ ), including 12 phenolic acids and 5 flavonoids. For terpenoids, the sesquiterpene lactones, sterols and pentacyclic triterpenes were enriched, and the contents of 10 terpenoids in milky green tea was significantly increased ( $P < 0.05$ ). The results suggested that the functional polyphenols and terpenoids in the stem and leaf of artichoke were abundant, and the artichoke by-products may be used as a potential source of natural functional ingredients for development of milky tea products.

**Keywords** artichoke by-products; polyphenols; terpenoids; milky green tea